

## Black dye mixtures of fibre-reactive azo dyes and the use thereof for dyeing fibre material containing hydroxy and/or carbonamide groups

**Patent number:** DE10064496

**Publication date:** 2002-07-04

**Inventor:** DANNHEIM JOERG (DE)

**Applicant:** DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO (DE)

**Classification:**

- **International:** C09B62/513; C09B62/41

- **European:** C09B67/00M8B; C09B67/00M8B2; D06P1/38; D06P3/14R; D06P3/24R; D06P3/66

**Application number:** DE20001064496 20001222

**Priority number(s):** DE20001064496 20001222

**Also published as:**



WO02051944 (A1)



EP1345994 (A1)



US2004049019 (A1)



CA2428054 (A1)

### Abstract of DE10064496

The invention relates to mixtures of fibre-reactive azo dyes enabling a black colouring which includes printing to be obtained on fibre materials, such as cellulose fibre materials, wool and synthetic polyamide fibres containing hydroxy and/or carbamide groups. Said dye mixtures are characterized in that they contain one or several disazo dyes corresponding to general formula (1), one or several monoazo dyes corresponding to general formula (3), one or more monoazo dyes of general formula (4) and/or (4a), optionally one or several monoazo dyes (2) and optionally one or several monoazo dyes corresponding to general formula (3a), as described in Claim 1.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift  
⑯ ⑩ DE 100 64 496 A 1

⑯ Int. Cl. 7:  
C 09 B 62/513  
C 09 B 62/41

⑯ Anmelder:

DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland KG,  
60318 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:

Dannheim, Jörg, Dr., 60489 Frankfurt, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Schwarze Farbstoffmischungen von faserreaktiven Azofarbstoffen und ihre Verwendung zum Färben von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Fasermaterial

⑯ Es werden Mischungen von faserreaktiven Azofarbstoffen beschrieben, mit denen schwarze Färbungen, einschließlich Drucke, auf hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Fasermaterialien, wie Cellulosefasermaterialien, Wolle und synthetische Polyamidfasern, erhalten werden. Diese Farbstoffmischungen sind gekennzeichnet durch den Gehalt eines oder mehrerer Disazofarbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel (1), eines oder mehrerer Monoazofarbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel (3), eines oder mehrerer Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formel (4) und/oder (4a), gegebenenfalls eines oder mehrerer Monoazofarbstoffe (2) und gegebenenfalls eines oder mehrerer Monoazofarbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel (3a), wie in Anspruch 1 beschrieben.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Farbstoffe.

[0002] Bei dem Bemühen, die Farbstoffgammen durch moderne Reaktivfarbstoffe zu erweitern oder zu ergänzen, stößt man in vielerlei Hinsicht an Grenzen, die durch eine einzelne Farbstoffkomponente nicht oder nur ungenügend gelöst werden können. Besonders kritisch ist die Synthese von hochschwarzen Farbstoffen ohne Metallkomplex. Der bekannteste schwarze Reaktivfarbstoff ist der mit der Colour-Index-Bezeichnung C. I. Reactive Black 5, einem Disazofarbstoff mit dem 3,6-Disulfo-1-amino-8-naphthol als bivalenter Kupplungskomponente und 4-( $\beta$ -Sulfoethylsulfonyl)-anilin als den beiden Diazokomponenten; die Nuance dieses Farbstoffes ist jedoch eher ein trübes Marineblau. Um mit ihm tief-schwarze Färbungen zu erhalten, muß er mit orange- oder rotfärbenden, vorteilhafter jedoch mit gelb- und rotfärbenden Farbstoffen in geringen Mengen vermischt (geschönt) werden. Bei diesen Einstellungen kann auch auf eventuelle Metamerie-Probleme (unterschiedliche Abendfarbe) Rücksicht genommen werden.

[0003] Aus den japanischen Patentanmeldungs-Veröffentlichungen Hei-2-073870 und Hei-2-202956 sowie aus den koreanischen Patentschriften Nrs. 91/2676, 91/6386 und 91/8343 sind zwar bereits Farbstoffmischungen bekannt, die sich zur Herstellung von tiefschwarzen Färbungen auf Cellulosefasermaterialien eignen. Diese bekannten Farbstoffmischungen weisen jedoch gewisse anwendungstechnische Mängel auf; so ist insbesondere ihre Auswaschbarkeit und ihre Naßliegeechtheit verbesserungsbedürftig.

[0004] Mit der vorliegenden Erfindung wurden nun diesbezüglich vorteilhafte Farbstoffmischungen gefunden, die einen oder mehrere, wie 2, 3 oder 4, Disazofarbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel (1), einen oder mehrere, wie 2, 3 oder 4, Monoazofarbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel (3), einen oder mehrere, wie 2 oder 3, Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (4) und/oder (4a), gegebenenfalls einen oder zwei Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formel (2) und gegebenenfalls einen oder mehrere, wie 2 oder 3, Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formel (3a) enthalten.

25

30

35

40

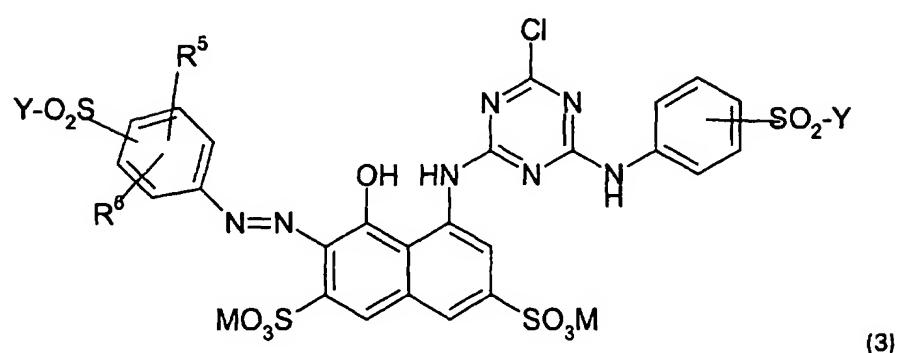
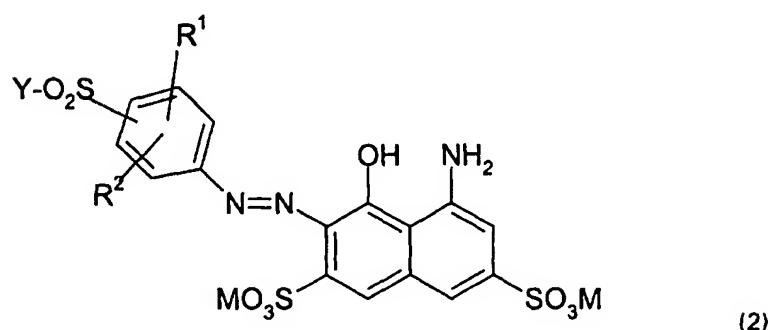
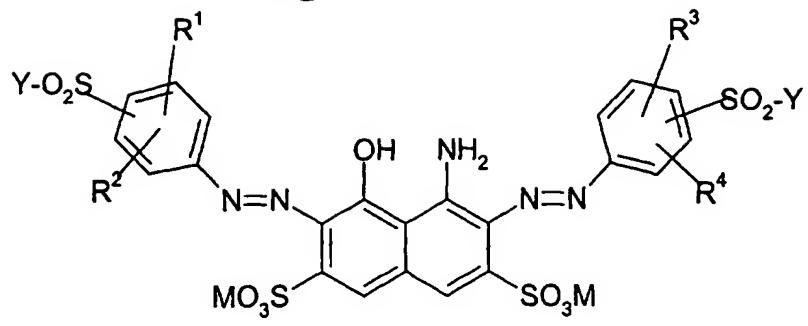
45

50

55

60

65

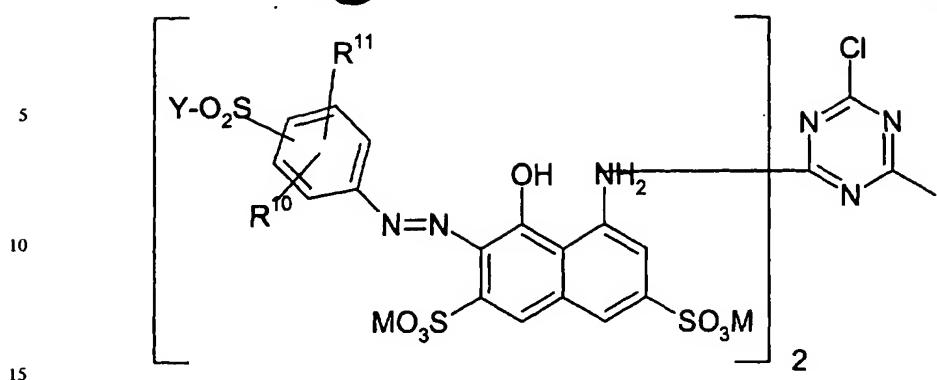


50

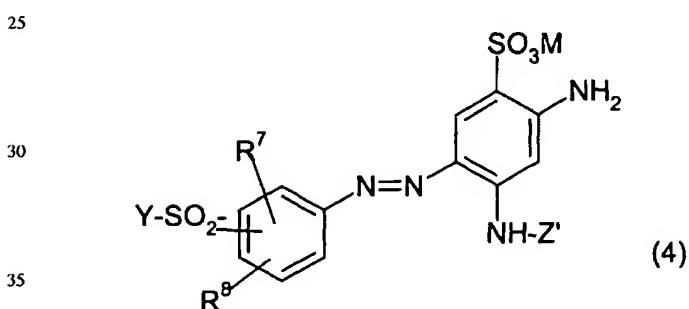
55

60

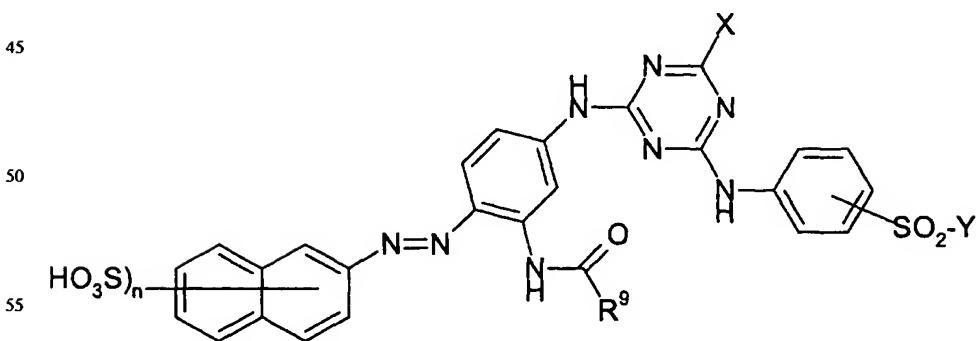
65



(3a)



(4)



(4a)

[0005] In diesen Formeln bedeuten:

M Wasserstoff oder ein Alkalimetall, wie Lithium, Natrium und Kalium;

65 R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy, Sulfo oder Carboxy, vorzugsweise Methoxy und Wasserstoff und insbesondere Wasserstoff;

$R^2$  Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy, Sulfo oder Carboxy, vorzugsweise Wasserstoff;

R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy, Sulfo oder Carboxy, vorzugsweise Methoxy und Wasserstoff und

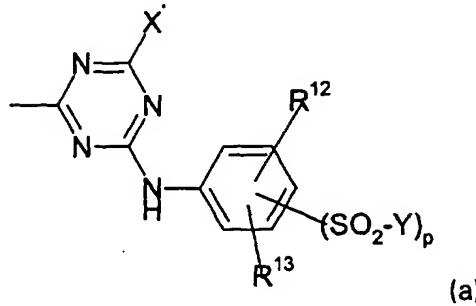
insbesondere Wasserstoff;

R<sup>4</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy, Sulfo oder Carboxy, vorzugsweise Wasserstoff;R<sup>5</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy, Sulfo oder Carboxy, vorzugsweise Methoxy und Wasserstoff und insbesondere Wasserstoff;R<sup>6</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy, Sulfo oder Carboxy, vorzugsweise Wasserstoff; 5R<sup>7</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy, vorzugsweise Methoxy und Wasserstoff und insbesondere Wasserstoff;R<sup>8</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy, Sulfo oder Carboxy, vorzugsweise Wasserstoff;R<sup>9</sup> Methyl, Ethyl, oder eine gegebenenfalls durch einen Alkylrest, wie Methyl, oder Ethyl substituierte Aminogruppe;R<sup>10</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy, Sulfo oder Carboxy, vorzugsweise Methoxy und Wasserstoff und insbesondere Wasserstoff 10R<sup>11</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy, Sulfo oder Carboxy, vorzugsweise Wasserstoff;Y jedes, unabhängiges voneinander, Vinyl,  $\beta$ -Chlorethyl,  $\beta$ -Thiosulfatoethyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl;

X Fluor oder Chlor;

n 1, 2 oder 3;

Z' Alkanoyl von 2 bis 5 C-Atomen, wie Propionyl und Acetyl, oder ist Benzoyl oder ist 2,4-Dichlor-1,3,5-triazin-6-yl oder ist eine Gruppe der allgemeinen Formel (a) 15



in welcher

p 0 oder 1;

X' Chlor oder Cyanoamino und

R<sup>12</sup> und R Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy, Sulfo oder Carboxy, vorzugsweise Methoxy und Wasserstoff und insbesondere Wasserstoff bedeuten. 35

[0006] Die einzelnen Formelglieder in den Formeln (1), (2), (3), (3a), (4) und (4a) können im Rahmen ihrer Definition zueinander von gleicher oder verschiedener Bedeutung sein.

[0007] Eine Sulfogruppe ist eine Gruppe der allgemeinen Formel -SO<sub>3</sub>M, eine Carboxygruppe eine Gruppe der allgemeinen Formel -COOM, eine, jeweils mit M der oben angegebenen Bedeutung.[0008] Die Gruppen Y-SO<sub>2</sub>- stehen bevorzugt in meta- oder para-Stellung zu den Azogruppen bzw. Aminogruppen an den Benzolrest gebunden. Bevorzugt ist Y-SO<sub>2</sub>-Vinylsulfonyl und insbesondere bevorzugt  $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl. 40[0009] Reste von Diazokomponenten in den allgemeinen Formeln (1) bis (4a) sowie durch einen Rest R und R substituiertes Phenyl in Z' der Formel (4) sind beispielsweise 2-Sulfo-4-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Carboxy-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, (3-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methoxy-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl und 2,5-Dimethoxy-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl sowie deren Vinylsulfonyl-,  $\beta$ -Chlorethylsulfonyl- und  $\beta$ -Thiosulfatoethylsulfonyl-Derivate, hiervon bevorzugt 2-Methoxy-5-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl und 2,5-Dimethoxy-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl und insbesondere 3-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl und 4-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl. 45[0010] Die Farbstoffe der Formel (1) bis (4a) können, insbesondere bei gleichem Chromophor, innerhalb der Bedeutung von Y unterschiedliche faserreaktive Gruppen -SO<sub>2</sub>-Y besitzen. Insbesondere können die Farbstoffmischungen Farbstoffe gleichen Chromophors enthalten, in denen die faserreaktiven Gruppen -SO<sub>2</sub>-Y zum einen Vinylsulfonylgruppen und zum anderen  $\beta$ -Chlorethylsulfonyl- oder  $\beta$ -Thiosulfatoethylsulfonyl- oder bevorzugt  $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl-Gruppen sind. Enthalten die Farbstoffgemische die jeweiligen Farbstoffkomponenten in Form eines Vinylsulfonyl-Farbstoffes, so liegt der Farbstoffanteil des jeweiligen Vinylsulfonyl-Farbstoffes zu dem jeweiligen  $\beta$ -Chlor- oder  $\beta$ -Thiosulfato- oder  $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl-Farbstoff bevorzugt bei bis zu etwa 80 Mol-%, bezogen auf den jeweiligen Farbstoffchromophor vor. Hierbei sind solche Farbstoffmischungen bevorzugt, bei welchen der Anteil an den Vinylsulfonyl-Farbstoffen zu den  $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl-Farbstoffen im Molverhältnis zwischen 2 : 98 und 80 : 20 liegt. 50

[0011] In den erfundungsgemäßen Farbstoffmischungen betragen die Anteile des oder der Farbstoffe (1) 30 Gew-% bis 90 Gew-%, bevorzugt 40 Gew-% bis 80 Gew-%, der der Farbstoffe (2) 0 Gew-% 10 Gew-% bevorzugt 1 Gew-% bis 10 Gew-%, des oder der Farbstoffe (4) und/oder (4a) 6 Gew-% bis 40 Gew-%, bevorzugt 10 Gew-% bis 35 Gew-%, und des oder der Farbstoffe (3) und (3a) 2 Gew-% bis 25 Gew-%, bevorzugt 4 Gew-% bis 20 Gew-%. 60

[0012] Die erfundungsgemäßen Farbstoffmischungen können als Präparation in fester oder in flüssiger (gelöster) Form vorliegen. In fester Form enthalten sie im allgemeinen die bei wasserlöslichen und insbesondere faserreaktiven Farbstoffen üblichen Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat, und können desweiteren die in Handelsfarbstoffen üblichen Hilfsmittel enthalten, wie Puffersubstanzen, die einen pH-Wert in wässriger Lösung zwischen 3 und 7 einzustellen vermögen, wie Natriumacetat, Natriumborat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumdihydrogenphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat, geringe Mengen an Sikkativen oder die Löslichkeit verbessernde Mittel, wie die bekannten Naphthalinsulfinsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, oder, falls sie in flüssiger, wässriger Lö- 65

sung (einschließlich des Gehaltes von Verdickungsmitteln, wie sie bei Druckpasten üblich sind) vorliegen, Substanzen, die die Haltbarkeit dieser Präparationen gewährleisten, wie beispielsweise schimmelverhütende Mittel.

[0013] Im allgemeinen liegen die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen als elektrolytsalzhaltige Farbstoffpulver mit einem Gesamtfarbstoffgehalt von 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Farbstoffpulver bzw. die Präparation, vor. 5 Diese Farbstoffpulver/Präparationen können zudem die erwähnten Puffersubstanzen in einer Gesamtmenge von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Farbstoffpulver, enthalten. Sofern die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen in wäßriger Lösung vorliegen, beträgt der Gesamtfarbstoffgehalt in diesen wäßrigen Lösungen bis zu etwa 50 Gew.-%, wie beispielsweise zwischen 5 und 40 Gew.-%., wobei der Elektrolytsalzgehalt in diesen wäßrigen Lösungen bevorzugt unterhalb 10 Gew.-%., bezogen auf die wäßrige Lösung, beträgt; die wäßrigen Lösungen (Flüssigpräparationen) können die erwähnten Puffersubstanzen in der Regel in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, enthalten. 10

[0014] Die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (1) bis (4a) sind beispielsweise aus den deutschen Patentschriften Nr. 960 534 und 965 902 und der US-Patentschrift Nr. 4 257 770, den europäischen Patentschriften Nr. 0 032 187, 0 094 055, 0 073 481, 0 056 975, 0 021 105, 0 957 137 und 0 061 151 bekannt oder können analog den dort beschriebenen Verfahrensweisen hergestellt werden.

15 [0015] Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können in üblicher Weise hergestellt werden, so durch mechanisches Mischen der einzelnen Farbstoffe oder von Mischungen von 2 oder 3 solcher Einzelfarbstoffe mit den anderen Einzelfarbstoffen in Form von deren Farbstoffpulver oder wäßrigen Lösungen. Werden die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen durch mechanisches Mischen der Einzelfarbstoffe hergestellt, so werden beim Mischen eventuell erforderliche Stellmittel, Entstaubungsmittel oder weitere Hilfsmittel, die in der Färbereitechnik üblich und in den hierzu verwendeten 20 Farbstoffpräparationen üblich sind, zugegeben.

[0016] Geht man von wäßrigen Farbstofflösungen der Einzelkomponenten (Einzelfarbstoffe) oder gegebenenfalls von Farbstofflösungen, die bereits zwei oder mehrere dieser Einzelkomponenten enthalten, aus, so gelangt man ebenfalls durch einfaches Vermischen unter Berücksichtigung der Mengen der Farbstofflösungen und deren Farbstoffkonzentrationen zu der gewünschten Farbstoffmischung in wäßriger Form (Flüssigpräparation). Solche wäßrigen Farbstofflösungen der Einzelkomponenten oder Mischungen solcher Einzelkomponenten können auch Syntheselösungen sein, die aus der Synthese der Einzelkomponenten oder, sofern es die Synthese zuläßt, aus der Synthese von Mischungen von Einzelfarbstoffen erhältlich sind. Die so durch Mischung der einzelnen Farbstofflösungen (Syntheselösungen) erhaltenen wäßrigen Lösungen mit den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können dann direkt, gegebenenfalls nach Filtration, Aufkonzentrieren und/oder Zusatz eines Puffers oder anderer Hilfsmittel, als Flüssigpräparation der färberischen Verwendung zugeführt werden. Aus ihnen lassen sich aber auch die erfindungsgemäßen pulver- oder granulatförmigen Farbstoffmischungen der gewünschten Zusammensetzung und Einstellung beispielsweise durch Sprührocknung und erforderlichenfalls in einem Wirbelbett gewinnen.

[0017] Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen liefern nach den in der Technik für faserreaktive Farbstoffe zahlreich beschriebenen Anwendungs- und Fixierverfahren auf hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Fasermaterialien tiefschwarze Färbungen mit gutem Farbaufbau und insbesondere guter Auswaschbarkeit nicht fixierter Farbstoffanteile aus den gefärbten Materialien.

[0018] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zum Färben (einschließlich Bedrucken) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Fasermaterialien bzw. Verfahren zum Färben solcher Fasermaterialien unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Farbstoffmischung, 40 indem man die Farbstoffmischung in gelöster Form auf das Substrat appliziert und die Farbstoffe durch Einwirkung eines alkalisch wirkenden Agens oder durch Hitze oder durch beide Maßnahmen auf der Faser fixiert.

[0019] Hydroxygruppenhaltige Materialien sind natürliche oder synthetische hydroxygruppenhaltige Materialien, wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien, auch in Form von Papier, oder deren Regeneratprodukte und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind vorzugsweise Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern; regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide.

[0020] Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und natürliche Polyamide und Polyurethane, insbesondere in Form der Fasern, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

[0021] Die Anwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren 50 zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien gemäß den bekannten Anwendungstechniken für faserreaktive Farbstoffe. Da die Farbstoffe der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zueinander ein sehr gutes Kombinationsverhalten zeigen, können die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen auch mit Vorteil in den Ausziehfärbeverfahren eingesetzt werden. Demgemäß erhält man mit ihnen beispielsweise auf Cellulosefasern nach dem Ausziehverfahren aus langer Flotte bei Temperaturen zwischen 40 und 105°C, gegebenenfalls bei Temperaturen bis zu 130°C unter Druck, und gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Färbereihilfsmitteln unter Verwendung von säurebindenden Mitteln und gegebenenfalls neutralen Salzen, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Färbungen in sehr guten Farbausbeuten und mit ausgezeichnetem Farbaufbau und gleicher Nuance. Man kann dabei so vorgehen, daß man das Material in das warme Bad einbringt und dieses allmählich auf die gewünschte Färbetemperatur erwärmt und den Färbeprozeß bei dieser Temperatur zu Ende führt. Die das Ausziehen der Farbstoffe beschleunigenden Neutralsalze können dem Bade gewünschtenfalls 55 auch erst nach Erreichen der eigentlichen Färbetemperatur zugesetzt werden.

[0022] Ebenfalls erhält man nach den üblichen Druckverfahren für Cellulosefasern – die entweder einphasig durchgeführt werden können, beispielsweise durch Bedrucken mit einer Natriumbicarbonat oder ein anderes säurebindendes Mittel und das Farbmittel enthaltenden Druckpaste und durch anschließendes Dämpfen bei 100 bis 103°C, oder die zweiphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit neutraler oder schwach saurer, das Farbmittel enthaltenden Druckpaste und anschließendes Fixieren entweder durch Hindurchführen der bedruckten Ware durch ein heißes elektrolythaltiges alkalisch Bad oder durch Überlotzen mit einer alkalischen elektrolythaltigen Klotzflotte mit anschließendem Verweilen dieses behandelten Materials oder anschließendem Dämpfen oder anschließender Behandlung mit Trockenhitze, durchgeführt werden können, – farbstarke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der Ausfall der 65

Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen nur wenig abhängig. Sowohl in der Färberei als auch in der Druckerei sind die mit den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen erhaltenen Fixiergrade sehr hoch. Bei der Fixierung mittels Trockenhitze nach den üblichen Thermo fixierverfahren verwendet man Heißluft von 120 bis 200°C. Neben dem üblichen Wasserdampf von 101 bis 103°C kann auch überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis zu 160°C eingesetzt werden.

[0023] Die säurebindenden und die Fixierung der Farbstoffe auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind beispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle von anorganischen oder organischen Säuren, ebenso Verbindungen, die in der Hitze Alkali freisetzen.

[0024] Insbesondere sind die Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallsalze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkaliverbindungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen gemeint sind. Solche säurebindenden Mittel sind beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumformiat, Natriumdihydrogenphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat.

[0025] Durch die Behandlung der Farbstoffe der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen mit den säurebindenden Mitteln, gegebenenfalls unter Wärmeeinwirkung, werden die Farbstoffe chemisch an die Cellulosefaser gebunden; insbesondere die Cellulosefärbungen zeigen nach der üblichen Nachbehandlung durch Spülen zur Entfernung von nicht fixierten Farbstoffanteilen ausgezeichnete Naßechtheiten, zumal sich nicht fixierte Farbstoffanteile leicht wegen ihrer guten Kaltwasserlöslichkeit auswaschen lassen.

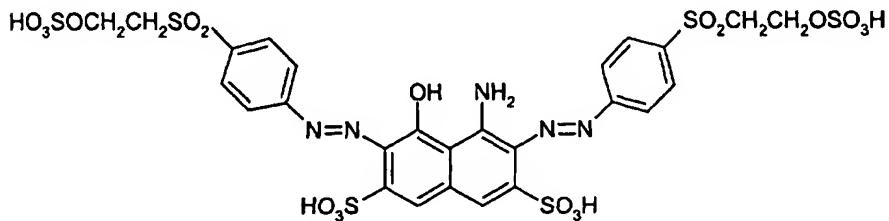
[0026] Die Färbungen auf Polyurethan- und Polyamidfasern werden üblicherweise aus saurem Milieu ausgeführt. So kann man beispielsweise dem Färbebad Essigsäure und/oder Ammoniumsulfat und/oder Essigsäure und Ammoniumacetat oder Natriumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu erhalten. Zur Erreichung einer brauchbaren Egalität der Färbung empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen Egalisierhilfsmitteln, wie beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von Cyanurchlorid mit der dreifach molaren Menge einer Aminobenzolsulfonsäure oder Aminonaphthalinsulfonsäure oder auf Basis eines Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearylamin mit Ethylenoxid. In der Regel wird das zu färbende Material bei einer Temperatur von etwa 40°C in das Bad eingebracht, dort einige Zeit darin bewegt, das Färbebad dann auf den gewünschten schwach sauren, vorzugsweise schwach essigsäuren pH-Wert nachgestellt und die eigentliche Färbung bei einer Temperatur zwischen 60 und 98°C durchgeführt. Die Färbungen können aber auch bei Siedetemperatur oder bei Temperaturen bis zu 120°C (unter Druck) ausgeführt werden.

[0027] Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

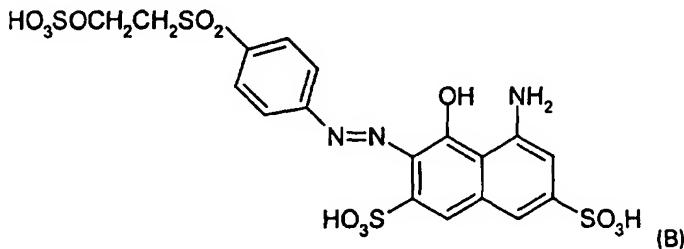
[0028] In den Beispielen sind die Formeln der Farbstoffe teilweise in Form der freien Säure angegeben; die Mengenteile beziehen sich auf die saure Form. In der Regel werden die Farbstoffe jedoch in der für wasserlösliche Farbstoffe üblich vorliegenden Form als elektrolytsalzhaltiges (beispielsweise natriumchlorid- und natriumsulfathaltiges) Alkalimetallsalz-Pulver eingesetzt. Die angegebenen Mengen sind beispielhaft zu verstehen und limitieren nicht die mögliche Einstellung unterschiedlicher Nuancen.

#### Beispiel 1

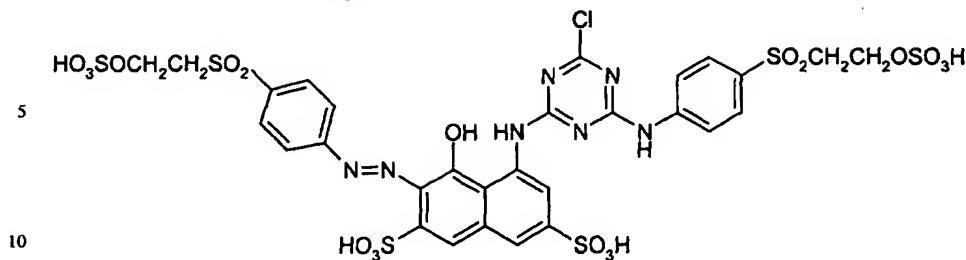
[0029] 50 Teile einer wässrigen Lösung, wie bspw. einer aus der Synthese erhältlichen wässrigen Lösung, mit 14 Teilen des marineblaufärbenden Disazofarbstoffes der Formel A 40



und 1 Teil des rotfärbenden Monoazofarbstoffes der Formel (B)

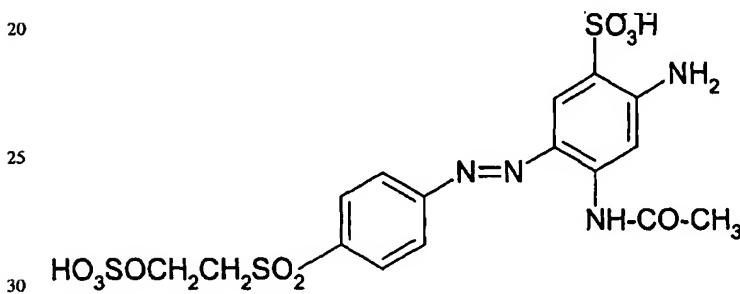


10 Teile einer wässrigen Lösung, wie bspw. einer aus der Synthese erhältlichen wässrigen Lösung, mit 2 Teilen des roten Monoazofarbstoffes der Formel (C) 65



(C)

35 Teile einer wäßrigen Lösung, wie bspw. einer aus der Synthese erhältlichen wäßrigen Lösung, mit 5 Teilen des goldgelbfärbenden Monoazofarbstoffes der Formel (D):



(D)

(wobei diese Lösungen noch Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, oder übliche Hilfsmittel, wie bspw. Puffer und tensidische Stoffe, enthalten können bzw. enthalten) werden miteinander vermischt.

[0030] Die erhaltene erfindungsgemäße wäßrige Farbstoffmischung kann direkt der färberischen Verwendung zugeführt oder durch Sprühtrocknung und gegebenenfalls Granulierung in die feste Form übergeführt werden. Die erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert nach den in der Technik für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixierverfahren beispielsweise auf Cellulosefasermaterialien Färbungen und Drucke mit guter Auswaschbarkeit nicht fixierter Farbstoffanteile und guter Naßliegeechtheit in einem tiefen Schwarz, das zwischen Tageslicht und abendlichem Licht nicht nuanciert.

40

## Beispiel 2

[0031] 50 Teile einer wäßrigen Lösung, wie beispielsweise einer aus der Synthese erhältlichen wäßrigen Lösung, mit 14 Teilen des marineblaufärbenden Disazofarbstoffes der Formel (A) und 1 Teil des rotfärbenden Monoazofarbstoffes der Formel (B), 10 Teile einer wäßrigen Lösung, wie beispielsweise einer aus der Synthese erhältlichen wäßrigen Lösung, mit 4 Teilen des roten Monoazofarbstoffes der Formel (C) und 33,8 Teile einer wäßrigen Lösung, wie beispielsweise einer aus der Synthese erhältlichen wäßrigen Lösung, mit 4,83 Teilen des goldgelbfärbenden Monoazofarbstoffes der Formel (E)

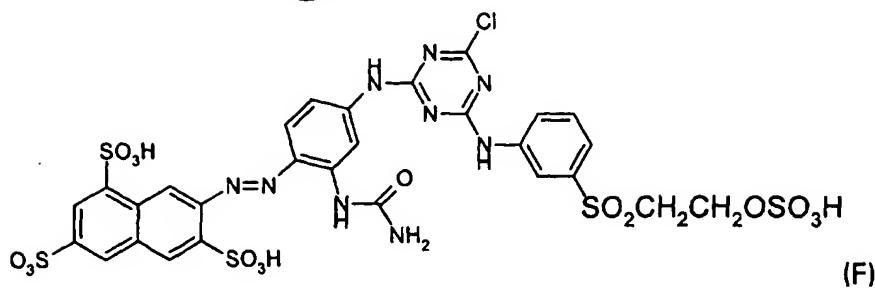
(wobei diese Lösungen noch Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, oder übliche Hilfsmittel, wie bspw. Puffer und tensidische Stoffe, enthalten können bzw. enthalten) werden.

[0032] Die erhaltene erfindungsgemäße wäßrige Farbstoffmischung kann direkt der färberischen Verwendung zugeführt oder durch Sprühtrocknung und gegebenenfalls Granulierung in die feste Form übergeführt werden. Die erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert nach den in der Technik für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixierverfahren beispielsweise auf Cellulosefasermaterialien Färbungen und Drucke mit guter Auswaschbarkeit nicht fixierter Farbstoffanteile und guter Naßliegeechtheit in einem tiefen Schwarz, das zwischen Tageslicht und abendlichem Licht nicht nuanciert.

## Beispiel 3

60 [0033] Man verfährt gemäß der Verfahrensweise des Beispiels 1 oder 2, jedoch unter Einsatz von 50 Teilen einer wäßrigen Lösung mit 14 Teilen des Farbstoffes der Formel (A) und 1 Teil des Farbstoffes der Formel (B), 10 Teilen einer wäßrigen Lösung von 2 Teilen des Farbstoffes der Formel (C) und 35 Teilen einer wäßrigen Lösung mit 4 Teilen des Farbstoffes der Formel (F)

65

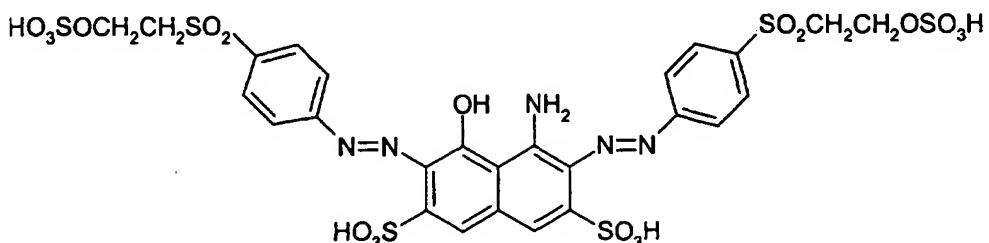


[0034] Die erhaltene erfindungsgemäße wäßrige Farbstoffmischung kann direkt der färberischen Verwendung zugeführt oder durch Sprühtrocknung und gegebenenfalls Granulierung in die feste Form übergeführt werden. Die erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert nach den in der Technik für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixierverfahren beispielsweise auf Cellulosefasermaterialien Färbungen und Drucke mit guter Auswaschbarkeit nicht fixierter Farbstoffanteile und guter Naßliegeechtheit in einem tiefen Schwarz, das zwischen Tageslicht und abendlichem Licht nicht nuanciert.

## Beispiel 4

20

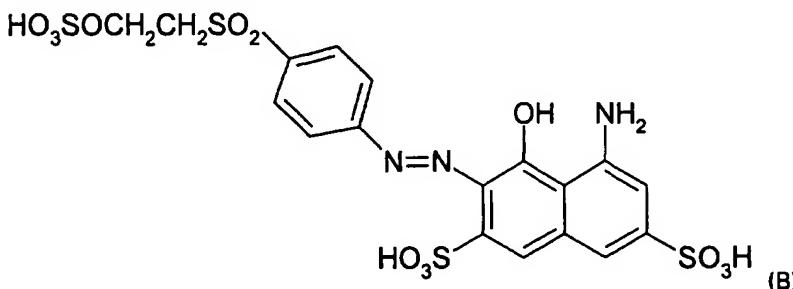
[0035] 50 Teile einer wäßrigen Lösung, wie bspw. einer aus der Synthese erhältlichen wäßrigen Lösung, mit 14 Teilen des marineblaufärbenden Disazofarbstoffes der Formel A



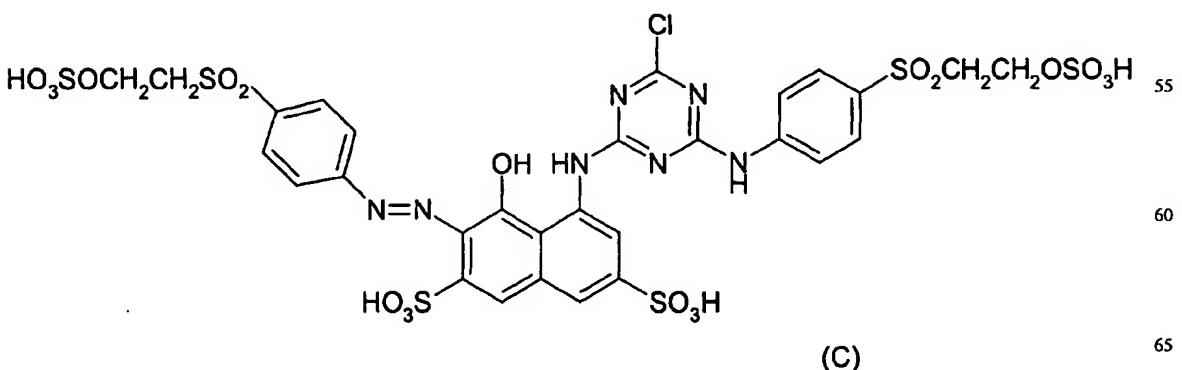
(A)

35

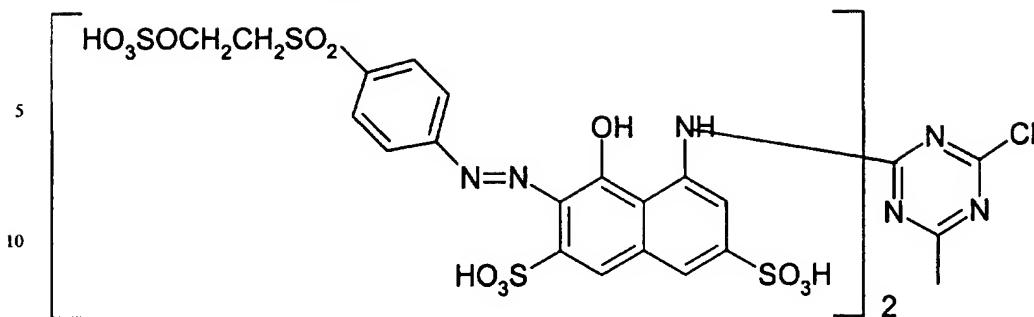
und 1 Teil des rotfärbenden Monoazofarbstoffes der Formel (B)



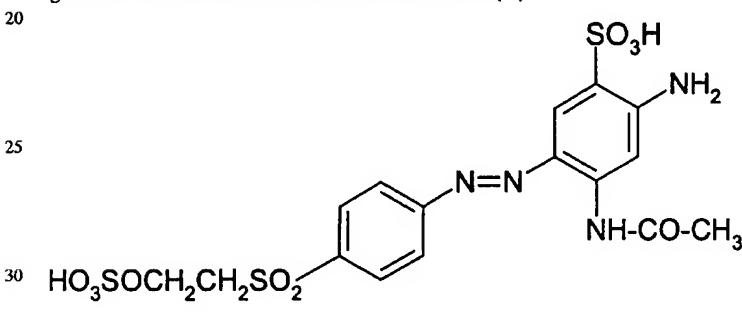
10 Teile einer wäßrigen Lösung, wie bspw. einer aus der Synthese erhältlichen wäßrigen Lösung, mit 1 Teil des roten 50 Monoazofarbstoffes der Formel (C)



und 1 Teil des roten Monoazofarbstoffs der Formel (C2)



35 Teile einer wäßrigen Lösung, wie bspw. einer aus der Synthese erhältlichen wäßrigen Lösung, mit 5 Teilen des gold-gelbfärbenden Monoazofarbstoffes der Formel (D)



(wobei diese Lösungen noch Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, oder übliche Hilfsmittel, wie bspw. Puffer und tensidische Stoffe, enthalten können bzw. enthalten) werden miteinander vermischt.

35 [0036] Die erhaltene erfindungsgemäße wäßrige Farbstoffmischung kann direkt der färberischen Verwendung zugeführt oder durch Sprühtrocknung und gegebenenfalls Granulierung in die feste Form übergeführt werden. Die erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert nach den in der Technik für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixierverfahren beispielsweise auf Cellulosefasermaterialien Färbungen und Drucke mit guter Auswaschbarkeit nicht fixierter Farbstoffanteile und guter Naßliegeechtheit in einem tiefen Schwarz, das zwischen Tageslicht und abendlichem

40 Licht nicht nuanciert.

#### Beispiel 5

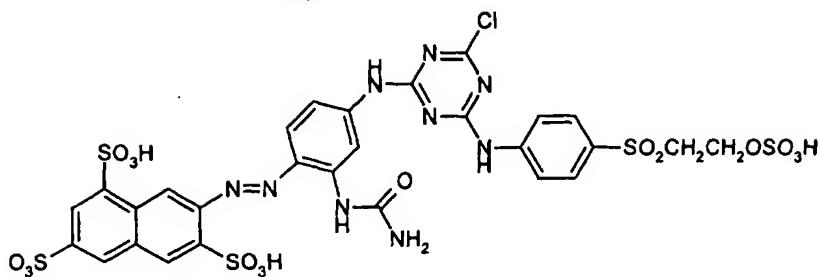
45 [0037] Man verfährt gemäß der Verfahrensweise des Beispiels 1 oder 2, jedoch unter Einsatz von 50 Teilen einer wäßrigen Lösung mit 14 Teilen des Farbstoffes der Formel (A) und 1 Teil des Farbstoffes der Formel (B), 10 Teilen einer wäßrigen Lösung von 1 Teil des Farbstoffes der Formel (C), 1 Teil des Farbstoffs der Formel (C2) und 35 Teilen einer wäßrigen Lösung mit 6,9 Teilen des Farbstoffes der Formel (E)

50

55

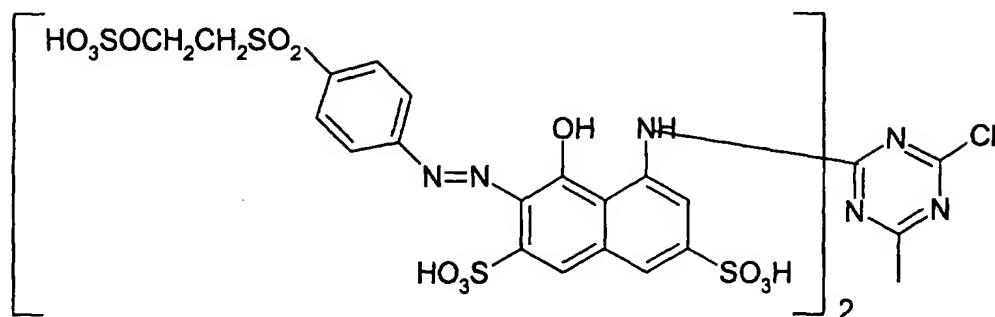
60

65



(E)

5



(C2)

15

20

25

30

35

[0038] Die erhaltene erfundungsgemäße wässrige Farbstoffmischung kann direkt der färberischen Verwendung zugeführt oder durch Sprühtrocknung und gegebenenfalls Granulierung in die feste Form übergeführt werden. Die erfundungsgemäße Farbstoffmischung liefert nach den in der Technik für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixierverfahren beispielsweise auf Cellulosefasermaterialien Färbungen und Drucke mit guter Auswaschbarkeit nicht fixierter Farbstoffanteile und guter Naßliegeechtheit in einem tiefen Schwarz, das zwischen Tageslicht und abendlichem Licht nicht nuanciert.

[0039] Nachfolgend werden weitere Beispiele, die gemäß Beispiel 1 erhalten wurden, wiedergegeben. Dabei wurden die Farbstoffe (C), (C2) und (D) durch folgende Farbstoffe, entsprechend den allgemeinen Formeln (3), (4) und (4a) ersetzt:

35

40

45

50

55

60

65

Beispiel Nr	Verbindung (3)	Verbindung (4)	Verbindung (4a)	
			6	7
6			keine	keine
7			Keine	Keine
8			Keine	Keine
9			Keine	Keine

Beispiel Nr	Verbindung (3)	Verbindung (4)	Verbindung (4a)
10			keine
11	dito		keine
12	dito		keine
13	dito		keine

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Beispiel Nr	Verbindung (3)	Verbindung (4)	Verbindung (4a)
			keine
14			keine
15			keine
16	dito		keine
17	dito		keine

Beispiel Nr	Verbindung (3)	Verbindung (4)	Verbindung (4a)
18	dito		Keine
19	dito		Keine
20	dito		Keine
21	dito		Keine
22	dito		Keine

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

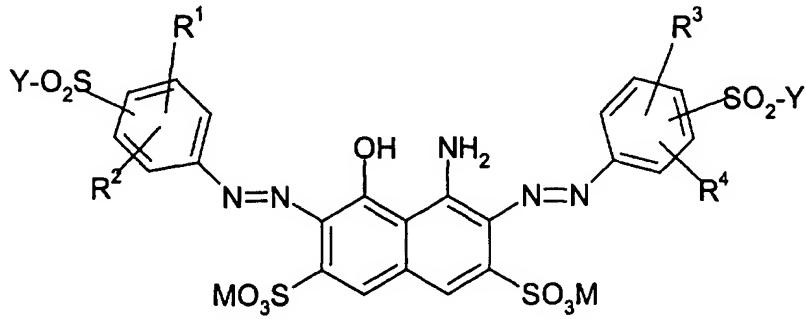
65

Beispiel Nr	Verbindung (3)		Verbindung (4)		Verbindung (4a)
	23	Dito	Keine	Dito	
24					

1. Farbstoffmischung, gekennzeichnet durch den Gehalt eines oder mehrerer Disazofarbstoffe entsprechend der

allgemeinen Formel (1), eines oder mehrerer Monoazofarbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel (3), eines oder mehrerer Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (4) und/oder (4a), gegebenenfalls eines oder mehrerer Monoazofarbstoffe (2) und gegebenenfalls eines oder mehrerer Monoazofarbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel (3a)

5



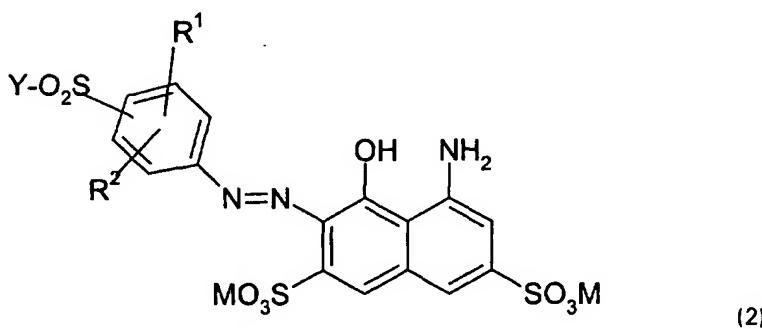
10

15

20

25

30

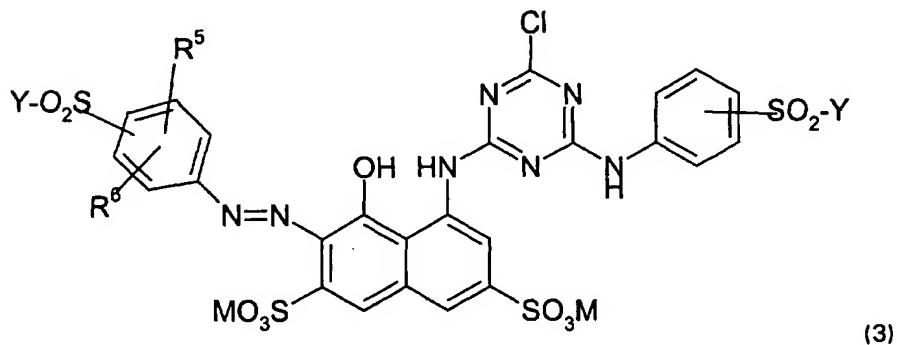


35

40

45

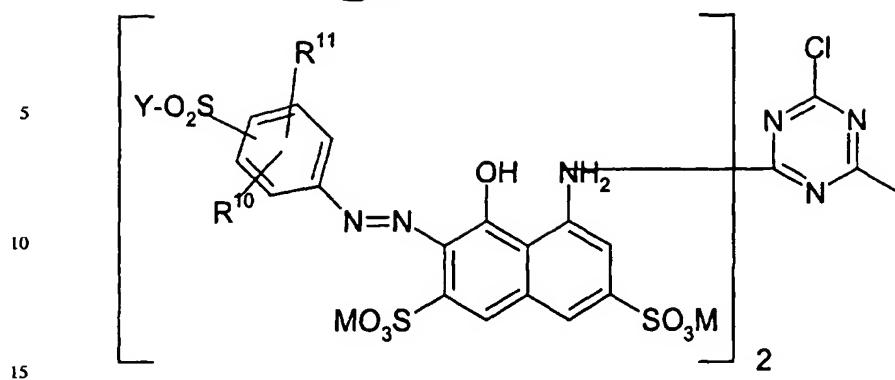
50



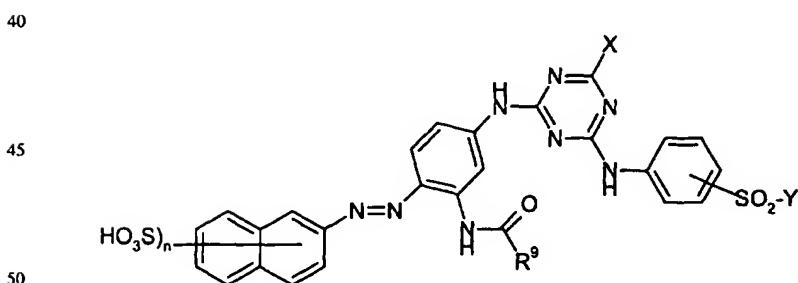
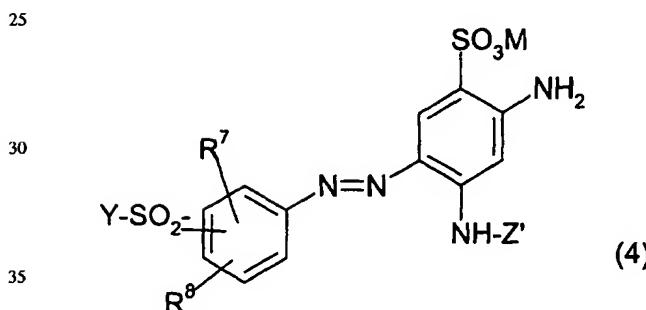
55

60

65



(3a)

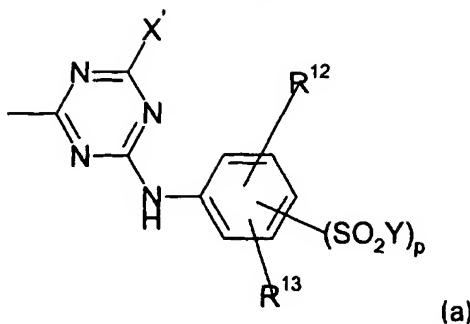


(4a)

55 In diesen Formeln bedeuten:  
 M Wasserstoff oder ein Alkalimetall, wie Lithium, Natrium und Kalium; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>  
 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy, Carbonyl oder Sulfo;  
 R<sup>9</sup> Methyl, Ethyl, oder eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe;  
 Y jedes, unabhängiges voneinander, Vinyl,  $\beta$ -Chlorethyl,  $\beta$ -Thiosulfatoethyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl;  
 X Fluor oder Chlor;  
 n 1, 2 oder 3;  
 Z' Alkanoyl von 2 bis 5 C-Atomen, wie Propionyl und Acetyl, oder ist Benzoyl oder ist 2,4-Dichlor-1,3,5-triazin-6-yl oder ist eine Gruppe der allgemeinen Formel (a)

60

65



5

10

15

in welcher  
p 0 oder 1

X' Chlor oder Cyanoamino und

R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy, Sulfo oder Carboxy, vorzugsweise Methoxy und Wasserstoff und insbesondere Wasserstoff bedeuten.

2. Farbstoffmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander jedes Methoxy oder Wasserstoff ist und R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>8</sup> jedes Wasserstoff bedeuten. 20

3. Farbstoffmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Farbstoffe der Formel (4) verwendet werden.

4. Farbstoffe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Z' ein Acetyl-Rest ist.

5. Farbstoffmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder zwei Farbstoffe der Formel (4a) verwendet werden. 25

6. Farbstoffmischungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>9</sup> eine Aminogruppe ist und n 3 bedeutet.

7. Verfahren zur Herstellung einer Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelfarbstoffe oder Mischungen von 2 oder 3 solcher Einzelfarbstoffe mit den anderen Einzelfarbstoffen in Form von deren Farbstoffpulvern oder wäßrigen Lösungen miteinander vermischt. 30

8. Verwendung einer Farbstoffmischung von mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Färben von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Fasermaterial.

9. Verfahren zum Färben von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Fasermaterial, bei welchem man einen Farbstoff oder eine Mischung von Farbstoffen in gelöster Form auf das Material aufträgt und den oder die Farbstoffe auf dem Material mittels Wärme und/oder mit Hilfe eines alkalisch wirkenden Mittels fixiert, dadurch gekennzeichnet, daß man als Farbstoffe eine Farbstoffmischung von mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 einsetzt. 35

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

This Page Blank (uspto)